

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 43 20 003 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 02 F 1/62**  
C 02 F 1/28  
C 01 G 49/02

②① Aktenzeichen: P 43 20 003.6  
②② Anmeldetag: 11. 6. 93  
④③ Offenlegungstag: 15. 12. 94

DE 43 20 003 A 1

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑦① Anmelder:  
Jekel, Martin, Prof. Dr.-Ing., 1000 Berlin, DE

⑦② Erfinder:  
Jekel, Martin, Prof. Dr., 1000 Berlin, DE; DrieHaus,  
Wolfgang, Dipl.-Geol., 1000 Berlin, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Entfernung von gelöstem Arsen mittels festem Eisenhydroxid bei der Wasserreinigung

DE 43 20 003 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 10. 94 408 050/343

4/34

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Entfernung von gelöstem anorganischem Arsen, insbesondere in der fünfwertigen Form, durch Adsorption an zuvor hergestelltem Eisen-III-Hydroxid in feindisperser oder granulierter Form, welches nach Erschöpfung der Kapazität entweder ausgespült und entsorgt oder chemisch regeneriert wird.

Arsen kann als natürlicher oder anthropogen bedingter Schadstoff die Nutzung von Wässern für Trink- und Brauchzwecke, als Mineral-, Heil- oder Badewasser oder die Ableitung industrieller oder gewerblicher Abwässer beeinträchtigen. In diesen Wässern tritt Arsen üblicherweise in 2 Redoxstufen als As(III) und As(V) auf, wobei nach dem Stand der Technik nur das fünfwertige Arsen mit unterschiedlichen Verfahren effektiv entfernt werden kann [1]. As(III) muß zuvor zu As(V) oxidiert werden.

Als geeignetes Verfahren zur Arsenentfernung kann die Fällung mit Eisen-III-Salzen, Aluminiumsalzen und mit Calciumhydroxid ("gelöschter Kalk") verwendet werden [1] [2], wobei dem zulaufenden Wasser kontinuierlich diese Chemikalien sowie evtl. saure oder basische Stoffe zur pH-Werteinstellung zugegeben werden. Die Fällungsprodukte müssen anschließend einer Flockung unterworfen werden, wobei je nach Verfahrensart noch polymere Flockungshilfsmittel zur verbesserten Flockenbildung zugesetzt werden. Die Abtrennung der Flocken und Feststoffe erfolgt entweder über Sedimentation und Filtration, Flotation und Filtration oder über Filtration allein. Die anfallenden Schlämme sind mit Arsen angereichert und müssen daher sicher entsorgt werden.

Ein weiteres technisch angewandtes Verfahren ist die Adsorption an kommerziell erhältlichen granulierten aktivierten Aluminiumoxiden ("Aktivtonerde") in Festbettadsorbern [3], wobei nach Durchbruch des Arsens die chemische Regeneration erfolgt, die zu einer arsenhaltigen Ablauge führt. Die Nachteile dieses Verfahrens betreffen die bei ungünstigen Rohwasserqualitäten kurzen erreichbaren Beladungszeiten bzw. spezifischen Durchsätze (Betttolumina), die mögliche Schädigung des aktivierten Aluminiumoxids, verbunden mit Kapazitätsverlusten und die problematische Entsorgung und Behandlung des alkalischen Regenerats.

Zur Arsenentfernung ist weiterhin die Membrantechnik der Umkehrosmose einsetzbar, wobei eine Trennung des Wassers in einen Permeatstrom (ohne oder mit Spuren Arsen) und einen Konzentratstrom (angereichert mit Arsen) erfolgt [2]. Die Abtrennung des Arsens aus dem Konzentratstrom kann, wie bereits beschrieben, mittels Fällung oder Adsorption erfolgen. Beide Membranverfahren eignen sich damit auch zur Vorkonzentration des Arsens, um den Volumenstrom zur eigentlichen Arsenentfernung zu vermindern.

Die beschriebenen Arsenentfernungsverfahren weisen einige Nachteile auf, insbesondere hinsichtlich eines höheren verfahrenstechnischen Aufwands und des Chemikalienbedarfs mit Dosier- und Lageranlagen.

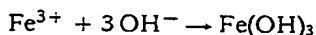
Es stellt sich somit die Aufgabe, ein Verfahren zur möglichst selektiven adsorptiven Abtrennung des Arsens, insbesondere des As(V), zu finden, bei dem durch betriebsarme Betriebsweise, dem geringeren Gesamtaufwand an Chemikalien und bei den Entsorgungsproblemen für arsenhaltige Rückstände Verbesserungen erzielt werden.

Diese Aufgabe kann dadurch gelöst werden, daß festes Eisen-III-Hydroxid hergestellt und in suspensierter

oder granulierter Form in Suspensionsreaktoren oder Festbettadsorbern eingesetzt wird, wobei das zuvor ggf. oxidierte Rohwasser (falls As(III) vorkommt) in ausreichend langen Kontakt mit diesem Eisen-III-Hydroxid gebracht wird.

Das Eisen-III-Hydroxid läßt sich auf folgende Weise herstellen bzw. gewinnen

## 1. Als Suspension:



Zu einer sauren  $\text{Fe}^{3+}$ -Salzlösung ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  oder andere  $\text{Fe}^{3+}$ -Salze) wird entsprechend der Stöchiometrie der obigen Reaktion Lauge ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  od. ä.) zugegeben, bis der pH-Wert bei 6–8 stabil bleibt und  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  quantitativ gefällt ist. Die Suspension wird gewaschen und steht dann für die Konditionierung von Festbettreaktionsfiltern zur Verfügung.

## 2. Als granuliertes Material:

Herstellung einer Suspension wie unter 1. beschrieben, die nach dem Waschen durch Zentrifugation in ein Hydroxidgel überführt wird. Durch Gefrierkonditionierung bei Temperaturen unter  $-5^\circ\text{C}$  wird dieses Gel in ein granuliertes Material überführt, das direkt in Festbettreaktionsfiltern eingesetzt werden kann.

Die feinen, suspendierten Eisen-III-Hydroxidprodukte können zur Arsenentfernung eingesetzt werden, wenn sie vor dem Einsatz in Festbettfiltern, gefüllt mit gekörntem Material oder anderen Trägern hoher äußerer oder innerer Porosität, eingebracht werden. Hierzu wird die Eisen-III-Hydroxidsuspension durch Kreislauf-führung in das Festbettfilter eingetragen und dort abge-schieden, wobei möglichst hohe Beladungen zu erreichen sind. Anschließend wird das arsenhaltige Rohwasser durchgesetzt und das Arsen über die Anlagerung an das Eisen-III-Hydroxid entfernt. Nachdem die Adsorptionskapazität erschöpft ist, wird das Eisen-III-Hydroxid mechanisch über Spülung mit Luft und Wasser entfernt, entweder weiter behandelt und als Schlamm entsorgt oder einer chemischen Regeneration unterworfen, damit es wiederverwendet werden kann.

Granuliertes Eisen-III-Hydroxid läßt sich als Adsorb-ermaterial in einen Festbettreaktor einfüllen und zur Arsenentfernung verwenden. Nach der Ausnutzung der Kapazität wird es im Filterbehälter oder extern nach dem Herausnehmen chemisch mit  $\text{NaOH}$ -Lösung rege-neriert und kann für den nächsten Beladungszyklus ein-gesetzt werden.

Gegenüber dem Stand der Technik handelt es sich bei dem beschriebenen Verfahren um eine Verbesserung, weil die Adsorptionskapazitäten der hergestellten Eisen-III-Hydroxide für Arsen(V) wesentlich höher und damit die Beladungszyklen länger sind, verglichen mit den aktivierten Aluminiumoxiden. Diese Tatsache wirkt sich besonders günstig aus, wenn pH-Werte über 7 und wenn konkurrierende Stoffe, wie Phosphat, im Rohwasser vorliegen. Bei der chemischen Regeneration mit Lauge ist weiterhin die geringe Löslichkeit gegenüber dem aktivierten Aluminiumoxid (das zu Aluminat  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  aufgelöst wird) von Vorteil. Eine Schädigung des Adsorptionsmaterials tritt damit kaum ein und es können höher konzentrierte Laugen verwendet werden, die eine weitgehende Regeneration bei minimiertem Regeneratvolumen bewirken. Die Nachbehandlung der

Regenerate wird damit günstiger durchzuführen sein.

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand des nachstehenden Beispiels und der schematischen Zeichnung noch näher erläutert.

In Fig. 1 bedeuten:

- (1) Brunnen zur Trinkwasserversorgung,
- (2) Pumpe,
- (3) Festbettreaktionsfilter,
- (4) Entnahmestelle.

#### Beispiel

Festbettreaktionsfilter mit granuliertem Eisen(III)-Hydroxid, hergestellt nach Vorschrift 2, zur Arsenentfernung aus Trinkwasser (Verfahrensfließbild nach Fig. 1)

Das aus dem Brunnen (1) mit der Pumpe (2) geförderte Wasser enthält im Mittel 0,096 mg/l As(V) und hatte einen pH-Wert von 7,8. Es durchfloß ein Festbettreaktionsfilter (3) mit granuliertem, gefrierkonditioniertem Eisen(III)-Hydroxid mit einer konstanten Filtergeschwindigkeit von 4,8 m/h. Dieser Filter hatte eine Füllhöhe von 0,9 m. Die Arsenkonzentration des behandelten Wassers an der Entnahmestelle (4) wurde regelmäßig analysiert.

#### Ergebnis:

Nach 7800 Bettvolumina wurden 0,003 mg/l Arsen im Ablauf des Filters gemessen. Der ab 1996 gültige Arsen-grenzwert von 0,01 mg/l wurde nach 13 600 Bettvolumina überschritten. Dies entsprach einer Betriebszeit des Filters von 102 Tagen.

#### Zitierte Literatur:

- [1] SORG, T. J. und LOGSDON, G. S.: Treatment Technology to Meet the Interim Primary Drinking Water Regulations for Inorganics, Part 2. Journal Amer. Water Works Association 70, 379—393, 1978.
- [2] JEKEL, M. und van DYCK-JEKEL, H.: Spezifische Entfernung von anorganischen Spurenstoffen bei der Trinkwasseraufbereitung. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 62, Eschborn 1989.
- [3] RUBEL, F. und HATHAWAY, S. W.: Pilot Study for Removal of Arsenic from Drinking Water at the Fallon, Nevada, Naval Air Station. US-EPA/600/S2-85/094, Cincinnati 1985.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur adsorptiven Entfernung von gelösten Arsenaten bei der Trink- und Brauchwasseraufbereitung, bei der Aufbereitung von Mineral-, Heil- und Badewässern sowie bei der Reinigung industrieller und gewerblicher Abwässer, dadurch gekennzeichnet, daß Eisen-III-Hydroxid ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ) hergestellt und als festes Adsorptionsmittel eingesetzt wird, wobei das aufzubereitende Rohwasser in Suspensionsreaktoren oder Festbettreaktionsfiltern behandelt wird, die das Eisen-III-Hydroxid enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem hergestelltes Eisen-III-Hydroxid durch eine Gefrierkonditionierung in ein Granulat überführt und in Suspensionsreaktoren oder Festbettreaktionsfiltern als Adsorptionsmittel zur Arsenentfernung eingesetzt wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

Anlage zu:  
Verfahren zur Entfernung von gelöstem Arsen mittels festem  
Eisenhydroxid bei der Wasserreinigung

Fig. 1:

